

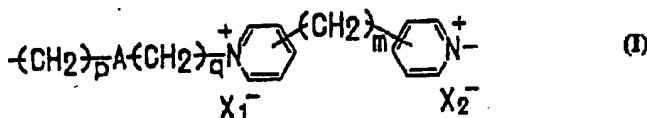


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C08G 73/00, A01N 33/12, 43/40, 55/00	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/14872 (43) 国際公開日 1994年7月7日(07.07.94)
(21) 国際出願番号 POT/JJP93/01847 (22) 国際出願日 1993年12月21日(21. 12. 93) (30) 優先権データ 特願平4/356485 1992年12月22日(22. 12. 92) JP 特願平4/356486 1992年12月22日(22. 12. 92) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 財団法人 相模中央化学研究所 (SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内一丁目11番1号 Tokyo, (JP) ケイ・アイ化成株式会社 (K・I CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)(JP/JP) 〒437-12 静岡県静岡市清水区新田浜野328番地 Shizuoka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 長瀬 裕(NAGASE, Yu)(JP/JP) 青柳隆夫(AOYAGI, Takao)(JP/JP) 〒228 神奈川県相模原市南台1-9-2 Kanagawa, (JP) 秋元倫子(AKIMOTO, Tomoko)(JP/JP) 〒228 神奈川県座間市相模が丘5-15-51 Kanagawa, (JP) 田中一経(TANAKA, Kazunori)(JP/JP) 岩淵耕一(IWABUCHI, Kouichi)(JP/JP)	小永井芳広(KONAGAI, Yoshihiro)(JP/JP) 〒437-12 静岡県静岡市清水区新田浜野328番地 ケイ・アイ化成株式会社内 Shizuoka, (JP) (74) 代理人 弁理士 山本豊三, 外(YAMAMOTO, Ryozo et al.) 〒101 東京都千代田区神田東松下町38番地 島本鋼業ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, KR, KZ, LK, LU, LV, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, UZ, VN, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MO, NL, PT, SE), OAPI特許(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類 国際調査報告書 補正書	

(54) Title POLYCATIONIC POLYMER AND POLYCATIONIC BACTERICIDAL/ALGICIDAL AGENT

(54) 発明の名称 ポリカチオン系重合体およびポリカチオン系殺菌殺藻剤



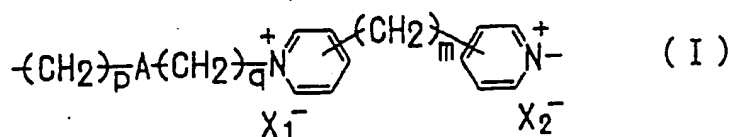
(57) Abstract

A polycationic bactericidal/algicidal agent containing as the active ingredient a polymer composed of repeating units represented by general formula (I) and having a number-average molecular weight of 1,000 or above, wherein A represents a single bond, oxygen, phenylene, dioxyethylene or tetramethyldisiloxane; X_1^- and X_2^- may be the same or different from each other and each represents a counterion of a quaternary salt; p and q may be the same or different from each other and each represents an integer of 1 to 6; and m represents an integer of 0 to 6, provided that A, X_1^- , X_2^- , p, q and m may be the same or arbitrarily different from repeating unit to repeating unit.

Q2

(57) 要約

一般式 (I) で表わされる繰り返し単位からなり、数平均分子量が 1000 以上である重合体を有効成分とするポリカチオン系殺菌殺藻剤およびこの重合体を使用する殺菌殺藻方法である。



(式中、A は単結合、酸素原子、フェニレン基、ジオキシエチレン基またはテトラメチルジシロキサン基であり、 X_1^- および X_2^- は同一または異なっても良く、四級塩における対アニオンであり、p および q は同一または異なっても良く、1 ~ 6 の整数であり、m は 0 ~ 6 の整数である。また、A、 X_1^- 、 X_2^- 、p、q および m は繰り返し単位ごとに同一または任意に異なっても良い。)

情報としての用途のみ

PCT に基づいて公開される国際出願のパンフレット第 1 頁に PCT 加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	FI	フィンランド	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SD	スーダン
BG	ブルガリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GE	ジョージア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
CA	カナダ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャド
CF	中央アフリカ共和国	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トゴ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MR	モリタニア	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KE	ケニア	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国						

明細書

ポリカチオン系重合体およびポリカチオン系殺菌殺藻剤

技術分野

本発明は、主鎖骨格にピリジニウム基を有するポリカチオン系重合体、この重合体を有効成分とする殺菌殺藻剤およびこの重合体を使用する殺菌殺藻方法に関するものである。

背景技術

従来、第四級アンモニウム塩はカチオン性界面活性剤として種々の用途に利用されており、一部のものには強い殺菌力があることが知られている。なかでも、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド（塩化ベンザルコニウム）は、その優れた殺菌力から幅広い分野で利用されている（アルキル基の炭素鎖長は、主としてC₁₂～C₁₄である）。

一方、殺菌作用を有する高分子化合物の開発が行なわれており、特に、アンモニウム塩やピリジニウム塩などの第四級窒素を含む置換基を有するモノマーの重合などによる高分子量化が試みられている。その具体的な例としては、第四級アンモニウム基をエステル残基に有するアクリル系ポリマー（特開昭53-6394号公報）、第四級アンモニウム基をベンゼン環上の置換基として有するポリスチレン誘導体（特開昭61-246205号公報）、ペンダントピリジニウム基を有するポリビニルピリジン誘導体（特開昭63-310803号公報）、側鎖にベンジルアンモニウムまたはベンジルピリジニウム基を有する重合体（特開昭64-26610号公報）等を挙げることができる。

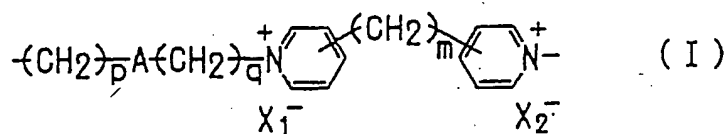
しかしながら、前述の低分子系の第四級アンモニウム塩は、その水溶液系において発泡性を有する、熱安定性に劣る、あるいは各種材料成分への吸着性が著しく、また有効成分の外部への放出や内部での分離、沈降などを引き起こし殺菌・殺藻作用が低下する、などの理由によりその用途が限定されて

いるのが現状である。また、従来の第四級窒素を側鎖に含む高分子型殺菌剤は、活性が低分子化合物に比べて低下したり、あるいはまったく消失したりして殺菌活性が必ずしも充分ではないという問題があった。

発明の開示

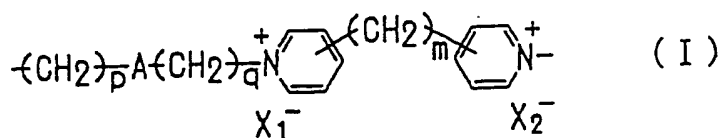
本発明者らは、殺菌殺藻剤として用いた場合に殺菌活性が十分に高く、かつ発泡性がなく熱的に安定で広範囲に有用なポリカチオン系殺菌殺藻剤および新規な殺菌殺藻方法を提供すべく鋭意検討した結果、特定のジピリジン化合物とジハロゲン化合物の反応から得られる、主鎖骨格にピリジニウム基を有するポリカチオン系重合体が極めて優れた殺菌活性および藻類その他の広範囲の障害発生微生物に対する殺藻・殺微生物活性を有することを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、下記一般式 (I)



(式中、Aは単結合、酸素原子、フェニレン基、ジオキシエチレン基またはテトラメチルジシロキサン基であり、 X_1^- および X_2^- は同一または異なっても良く、四級塩における対アニオンであり、pおよびqは同一または異なっても良く、1～6の整数であり、mは1～6の整数である。また、A、 X_1^- 、 X_2^- 、p、qおよびmは繰り返し単位ごとに同一または任意に異なっても良い。)で表わされる繰り返し単位からなり、数平均分子量が1000以上であるポリカチオン系重合体を提供する。

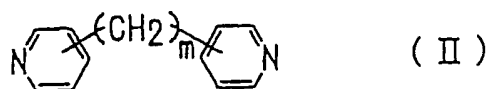
さらに本発明は、下記一般式 (I)



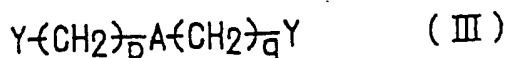
(式中、Aは単結合、酸素原子、フェニレン基、ジオキシエチレン基またはテトラメチルジシロキサン基であり、 X_1^- および X_2^- は同一または異なっても良く、四級塩における対アニオンであり、pおよびqは同一または異なっても良く、1～6の整数であり、mは0～6の整数である。また、A、 X_1^- 、 X_2^- 、p、qおよびmは繰り返し単位ごとに同一または任意に異なっても良い。)で表わされる繰り返し単位からなり、数平均分子量が1000以上である重合体を有効成分とするポリカチオン系殺菌殺藻剤および該重合体を使用することを特徴とする殺菌殺藻方法を提供するものである。

前記一般式(I)中、 X_1^- および X_2^- で表わされる四級塩における対アニオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のハロゲンイオン、水酸イオン、炭酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン等の鉱酸の共役塩基、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、ホスホン酸イオン等の有機酸の共役塩基などを例示することができる。

本発明に係る前記一般式(I)で表わされる繰り返し単位からなる重合体は、例えば、以下に示す方法により製造することができる。すなわち、下記一般式(II)



(式中、mは0～6の整数である。)で表わされるジピリジン化合物と、下記一般式(III)



(式中、Aは単結合、酸素原子、フェニレン基、ジオキシエチレン基またはテトラメチルジシロキサン基であり、Yはハロゲン原子、pおよびqは同一または異なっても良く1～6の整数である。)で表わされるジハロゲン化合物とを反応させることにより、前記一般式(I)で表わされる繰り返し単位からなる重合体のうち X_1^- および X_2^- がハロゲンイオンであるものを容易にしかも収率よく製造できる。また、 X_1^- および X_2^- がハロゲンイオン以外のものについては、こうして得られた前記一般式(I)で表わされる繰り返し単位からなる重合体の対アニオンであるハロゲンイオンを対応する鉱酸または有機酸等の共役塩基とイオン交換させることにより容易に得られる。

なお、この反応は溶媒中に行なうことが好ましく、用いられる溶媒としてはそれぞれの原料および得られたポリマーを溶解させるものであればよく、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドおよびそれらの混合溶媒などが好適に用いられる。また、この反応は通常室温から150℃付近までの温度範囲において円滑に進行する。

上記反応において使用される、前記一般式(II)で表わされるジビリジン化合物としては、4, 4'-ジビリジル、2, 2'-ジビリジル、ジ(4-ビリジル)メタン、ジ(2-ビリジル)メタン、1, 2-ジ(4-ビリジル)エタン、1, 2-ジ(2-ビリジル)エタン、1, 3-ジ(4-ビリジル)プロパン、1, 3-ジ(2-ビリジル)プロパン、1, 4-ジ(4-ビリジル)ブタン、1, 5-ジ(4-ビリジル)ペンタン、1, 6-

ジ(4-ピリジル)ヘキサン等を例示することができるが、価格、反応性、生成物の有用性などの点から、4, 4'-ジピリジルおよび1, 3-ジ(4-ピリジル)プロパンが好ましい。

また、前記一般式(III)で表わされるジハロゲン化合物としては、
1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブromoエタン、1, 2-ジヨードエタン、
1, 3-ジクロロプロパン、1, 3-ジブromoプロパン、1, 3-ジヨードプロパン、
1, 4-ジクロロブタン、1, 4-ジブromoブタン、
1, 4-ジヨードブタン、1, 5-ジクロロペンタン、1, 5-ジブromoペンタン、
1, 5-ジヨードペンタン、1, 6-ジクロロヘキサン、1, 6-ジブromoヘキサン、
1, 6-ジヨードヘキサン、1, 7-ジクロロヘプタン、1, 7-ジブromoヘプタン、
1, 7-ジヨードヘプタン、1, 8-ジクロロオクタン、1, 8-ジブromoオクタン、
1, 8-ジヨードオクタン、
1, 2-ジ(2-クロロエチル)エーテル、1, 2-ジ(2-ブromoエチル)エーテル、
1, 2-ジ(2-ヨードエチル)エーテル、1, 2-ジ(2-クロロエトキシ)エタン、
1, 2-ジ(2-ブromoエトキシ)エタン、1, 2-ジ(2-ヨードエトキシ)エタン、
p-ジ(クロロメチル)ベンゼン、p-ジ(ブromoメチル)ベンゼン、p-ジ(ヨードメチル)ベンゼン、
m-ジ(クロロメチル)ベンゼン、m-ジ(ブromoメチル)ベンゼン、m-ジ(ヨードメチル)ベンゼン、
o-ジ(クロロメチル)ベンゼン、o-ジ(ブromoメチル)ベンゼン、o-ジ(ヨードメチル)ベンゼン、
1, 3-ジ(3-クロロプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、
1, 3-ジ(3-ブromoプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、
1, 3-ジ(3-ヨードプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、
1, 3-ジ(4-クロロブチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、
1, 3-ジ(4-ブromoブチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、
1, 3-ジ(4-ヨードブチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、
1, 3-ジ(5-クロ

ロベンチル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、1, 3 - ジ
(5-ブロモベンチル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、
1, 3 - ジ(5-ヨードベンチル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロ
キサン、1, 3 - ジ(6-クロロヘキシル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチ
ルジシロキサン、1, 3 - ジ(6-ブロモヘキシル) - 1, 1, 3, 3 - テ
トラメチルジシロキサン、1, 3 - ジ(6-ヨードヘキシル) -
1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン等を例示することができる。

本発明に係る前記一般式(I)で表わされる繰り返し単位からなる重合体
の数平均分子量は1000以上であり、より好ましくは3000以上であ
る。これより低分子量のものではその殺菌殺藻効果が低い。分子量は、ゲル
パーミエーションクロマトグラフィー、浸透圧法、光散乱法、粘度法等の公
知の方法により測定される。

本発明に係る前記一般式(I)で表わされる繰り返し単位からなる重合体
は、含有するピリジニウム基が多いため、水溶性が高く殺菌殺藻剤として使
用するのに好適である。この重合体を溶解する溶媒としては、溶解性を考慮
して適宜選択されるが、水およびメタノール、エタノール、エチレングリ
コール等のアルコール系溶媒が良く、単独または併用して用いられる。

本発明のポリカチオン系殺菌殺藻剤は前記一般式(I)で表わされる繰り
返し単位からなる重合体を有効成分とするものであり、種々の形態が考えら
れる。例えば、上記重合体を水または無機塩水溶液に溶解または分散して液
剤として使用してもよく、あるいは適当な担体に担持させてもよい。また、
上記重合体を高分子フィルムに成形するか、あるいはそのままの形で固形剤
として使用しても良い。さらに、上記重合体を含む液剤を繊維、ガラス、プ
ラスチックなどの成形体に塗布もしくは含浸してこれらに殺菌殺藻作用を付
与しても良い。あるいは、上記重合体を石鹸、シャンプーなどの洗剤へ混入
した形とすることもできる。そして必要に応じ、従来使用される第四級アン

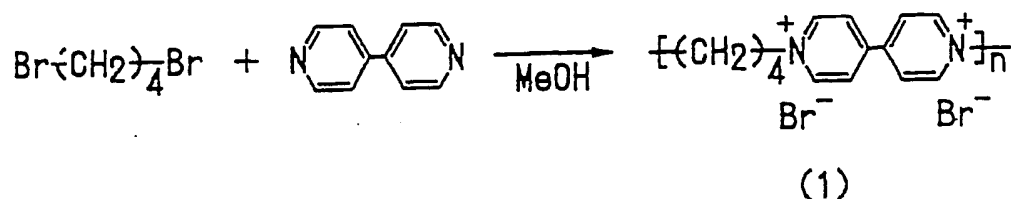
モニウム塩の薬剤であるアルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド（塩化ベンザルコニウム）、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、またはポリヘキサメチレンピグアニジン塩酸塩等との混合剤として、あるいは一般的な産業用殺菌剤であるプロピオンアミド類（例えば2、2 - ジプロモ - 3 - ニトリロプロピオンアミド等）、ニトロアルコール誘導体類（例えば2 - プロモ - 2 - ニトロプロパン - 1, 3 - ジオール、2、2 - ジプロモ - 2 - ニトロエタノール等）、イソチアゾリン類（例えば、1, 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オン、5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン等）、アルキレンビスチオシアネート類（例えばメチレン - ビスチオシアネート、エチレンビスチオシアネート等）、ハロゲン化酢酸エステル誘導体類（1, 4 - ビス（プロモアセトキシ）エタン、1, 4 - ビス（プロモアセトキシ） - 2 - ブテン等）等との混合剤として、または使用現場において、これら薬剤との混用並びに交互使用しても本発明のポリカチオン系殺菌殺藻剤の特性を損なうことなく、使用することが可能である。

本発明のポリカチオン系殺菌殺藻剤は、皮膚、髪、衣類、食器、医療用器具などまたは食品工場の床等の環境の殺菌、消毒、あるいは工程の殺菌、洗浄に使用できる他、プール、冷却水などの水処理用殺菌殺藻、スライムコントロール、または列車、ホテル、集合場といった公共施設等や家畜舎等の消毒防臭剤などとして有用である。また、本発明の上記重合体を使用する殺菌殺藻方法は、より詳しくは、この重合体を上記殺菌殺藻対象系に添加することにより達成される。添加に際しては、重合体を上述のような様々の形態で用いることができる。

発明を実施するための最良の態様

以下、実施例および試験例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明がこれらに限定されるものではないことはもちろんである。

実施例 1

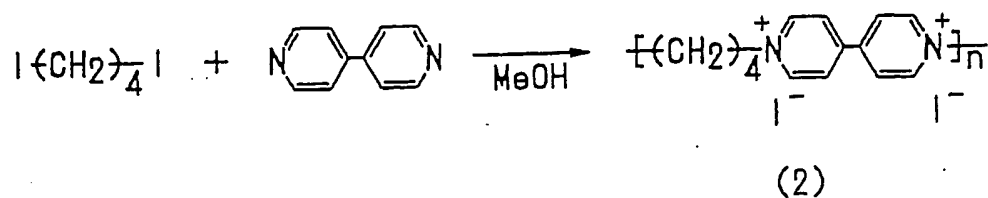


1, 4 - ジブromobutan 5.93 g (27.8 mmol) および
 4, 4' - ジピリジル 4.34 g (27.8 mmol) をメタノール
 50 ml に溶解し、この溶液を約 80 °C で 15 時間還流した。次に、この反
 応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再
 びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、
 上記式 (1) で表されるポリマー 7.69 g を黄色固体として得た。得られ
 たポリマーの数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーによ
 り測定した結果、ポリエチレングリコール換算値で 9,500 であった。

^1H -NMR, δ (D_2O , ppm); 1.86 - 2.66 (m, 4H), 3.58 (m, 4H), 8.57 (m, 4H), 9.13 (m, 4H).

IR (KBr, cm^{-1}); 3433, 3038, 2924, 1640, 1560, 1508, 1450, 1180, 814.

実施例 2



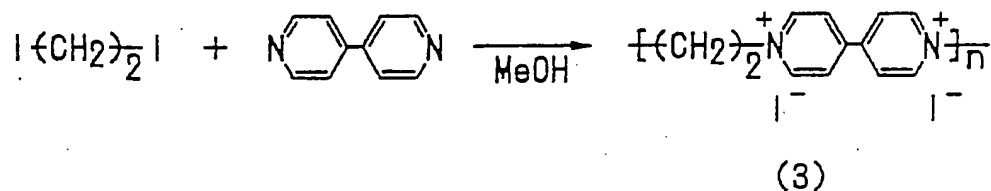
1, 4 - ジヨードブタン 6.94 g (22.6 mmol) および
 4, 4' - ジピリジル 3.58 g (22.6 mmol) をメタノール
 50 ml に溶解し、この溶液を約 80 °C で 15 時間還流した。次に、この反

応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式(2)で表されるポリマー7.30gを赤色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した結果、ポリエチレングリコール換算値で15,000であった。

$^1\text{H-NMR}$, δ (D_2O , ppm); 2.24 (m, 4H),
3.44 (m, 4H), 8.56 (m, 4H),
9.11 (m, 4H).

IR (KBr, cm^{-1}); 3445, 3026, 2928,
1640, 1560, 1508, 1449, 1179,
817.

実施例 3

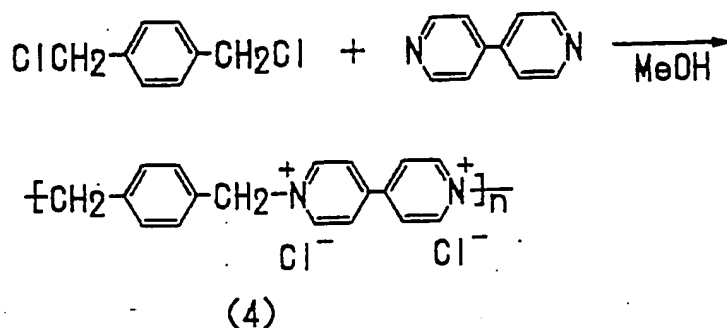


1, 2 - ジヨードエタン 7.00g (24.8 mmol) および
4, 4' - ジピリジル 3.88g (24.8 mmol) をメタノール
50 ml に溶解し、この溶液を約 80°C で 15 時間還流した。次に、この反
応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再
びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、
上記式(3)で表されるポリマー 3.93g を褐色固体として得た。得られ
たポリマーの数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーによ
り測定した結果、ポリエチレングリコール換算値で 8,000 であった。

$^1\text{H-NMR}$, δ (D_2O , ppm); 3.43 (s, 4H),

7.87 (m, 4H), 8.79 (m, 4H).
 IR (KBr, cm^{-1}); 3440, 3025, 2930,
 1640, 1560, 1510, 1450, 1179,
 815.

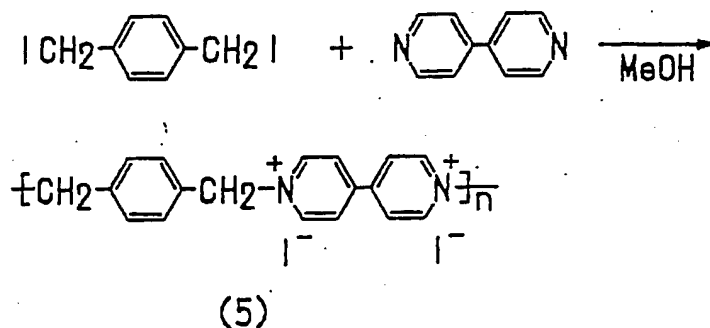
実施例 4



p - ジ (クロロメチル) ベンゼン 6.00 g (34.3 mmol) および
 4, 4' - ジピリジル 5.35 g (34.3 mmol) をメタノール
 50 ml に溶解し、この溶液を約 80 °C で 15 時間還流した。次に、この反
 応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再
 びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、
 上記式 (4) で表されるポリマー 8.41 g を白色固体として得た。得られ
 たポリマーの数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーによ
 り測定した結果、ポリエチレングリコール換算値で 7, 500 であった。

^1H - NMR, δ (D_2O , ppm); 6.07 (s, 4H),
 7.71 (s, 4H), 8.63 (d, 4H,
 $J = 2.0 \text{ Hz}$),
 9.24 (d, 4H, $J = 2.0 \text{ Hz}$).
 IR (KBr, cm^{-1}); 3422, 3040, 2930,
 1636, 1560, 1502, 1447, 1161,
 795.

実施例 5

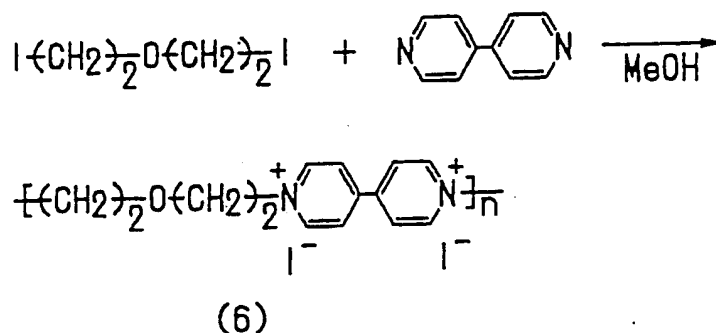


p - ジ (ヨードメチル) ベンゼン 1 . 7 0 g (4 . 7 9 m m o l) および 4 , 4 ' - ジピリジル 0 . 7 4 g (4 . 7 9 m m o l) をアセトン 5 0 m l に溶解し、この溶液を約 8 0 ℃ で 1 5 時間還流した。次に、この反応溶液を濃縮後、ジメチルスルホキシドに溶解させ、過剰のエチルエーテルに注ぎ込んだ。得られた沈殿を回収した後、再びジメチルスルホキシドに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式 (5) で表されるポリマー 2 . 2 4 g を濃赤色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した結果、ポリエチレングリコール換算値で 7 4 , 0 0 0 であった。

^1H - NMR δ (DMSO - d_6 , ppm) ; 6 . 7 2 (s , 4 H) , 8 . 4 7 (s , 4 H) , 9 . 4 1 (d , 4 H) , 1 0 . 0 6 (d , 4 H) .

IR (KBr, cm^{-1}) ; 3 4 4 5 , 3 0 2 5 , 2 9 1 5 , 1 6 4 0 , 1 5 5 8 , 1 5 1 0 , 1 4 5 0 , 1 1 6 2 , 8 0 0 .

実施例 6

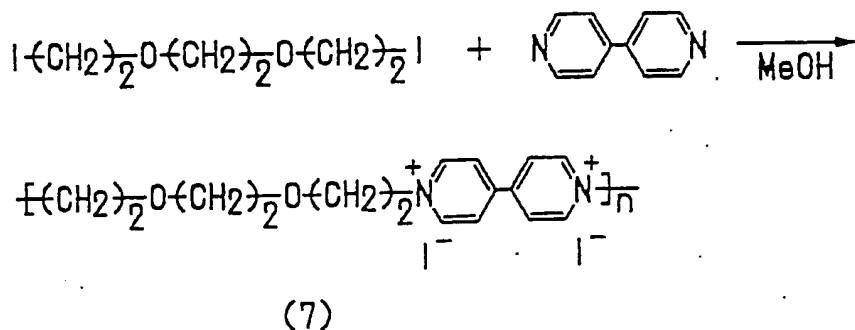


ジ(2-ヨードエチル)エーテル7.00g(21.5mmol)および4,4'-ジピリジル3.36g(21.5mmol)をメタノール50mlに溶解し、この溶液を約80℃で15時間還流した。次に、この反応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式(6)で表されるポリマー4.23gを黒茶色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した結果、ポリエチレングリコール換算値で33,000であった。

^1H -NMR δ (DMSO- d_6 , ppm); 4.34 (m, 4H), 5.20 (m, 4H), 9.16 (m, 4H), 9.61 (m, 4H).

IR (KBr, cm^{-1}); 3450, 3050, 1640, 1555, 1442, 1218, 1180, 810.

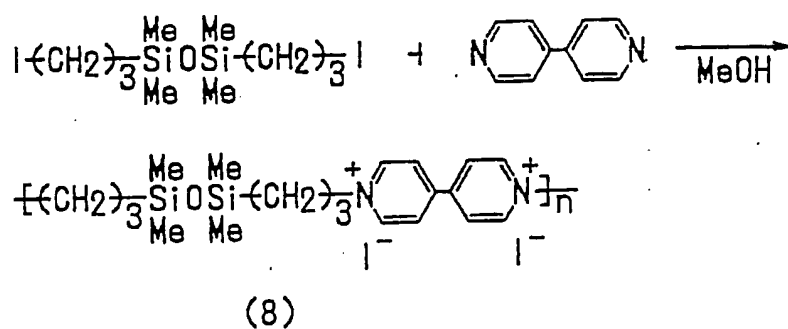
実施例 7



1, 2 - ジ (2 - ヨードエトキシ) エタン
 7.00 g (18.9 mmol) および 4, 4' - ジピリジル
 2.96 g (18.9 mmol) をメタノール 50 ml に溶解し、この溶液
 を約 80 °C で 15 時間還流した。次に、この反応溶液を過剰のエチルエーテ
 ルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰の
 エチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式 (7) で表されるポリ
 マー 4.08 g をえび褐色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子
 量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した結果、ポリエ
 テレングリコール換算値で 16, 000 であった。

$^1\text{H-NMR}$ δ (D_2O , ppm); 3.76 (m, 4 H),
 4.18 (m, 4 H), 4.96 (m, 4 H),
 8.53 (m, 4 H), 9.10 (m, 4 H).
 IR (KBr, cm^{-1}); 3448, 3045, 1640,
 1550, 1435, 1218, 1175, 800.

実施例 8



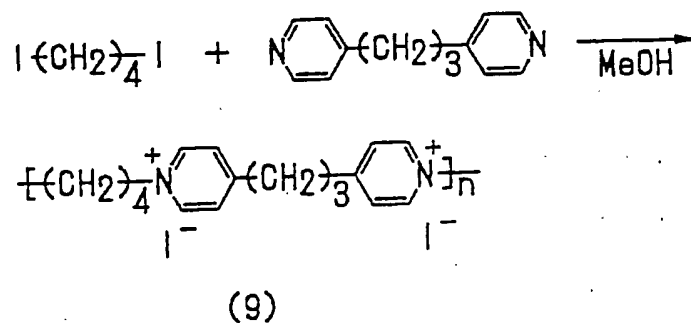
1, 3 - ジ (3 - ヨードプロピル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシ
 ロキサン 3.00 g (6.38 mmol) および 4, 4' - ジピリジル
 1.00 g (6.38 mmol) をメタノール 10 ml に溶解し、この溶液
 を約 80 °C で 15 時間還流した。次に、この反応溶液を過剰のエチルエーテ
 ルに注ぎ、込み得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰の

エチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式(8)で表されるポリマー 3.00 g を橙色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した結果、ポリエチレングリコール換算値で 7,300 であった。

$^1\text{H-NMR}$ δ (DMSO- d_6 , ppm); 0.05 (s, 12H), 0.43 (m, 4H), 1.92 (m, 4H), 4.59 (m, 4H), 8.69 (m, 4H), 9.26 (m, 4H).

IR (KBr, cm^{-1}); 3460, 3050, 2960, 1640, 1560, 1445, 1255, 1185, 1060, 820, 800.

実施例 9



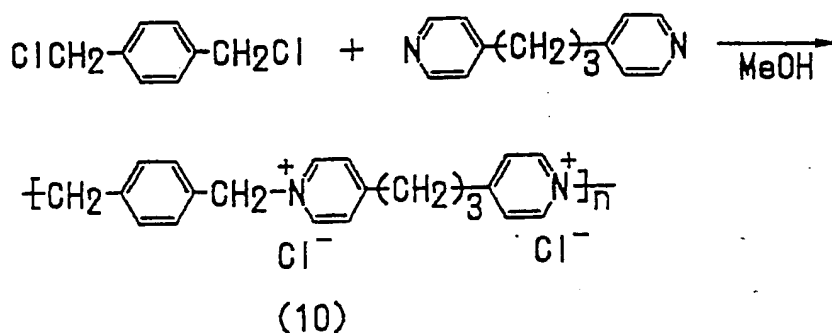
1,4-ジヨードブタン 6.94 g (22.6 mmol) および 1,3-ジ(4-ピリジル)プロパン 4.48 g (22.6 mmol) をメタノール 50 ml に溶解し、この溶液を約 80°C で 15 時間還流した。次に、この反応溶液を濃縮後、ジメチルホルムアミドに溶解させ、過剰のエチルエーテルに注ぎ込んだ。得られた沈殿を回収した後、再びジメチルホルムアミドに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式(9)で表されるポリマー 4.50 g を黒色固体として得た。得られたポリマーの数平

均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した結果、ポリエチレングリコール換算値で64,000であった。

^1H -NMR δ ($\text{D}_2\text{O} + \text{DMSO}-d_6$, ppm); 1.63 (m, 6H), 2.53 (m, 4H), 4.11 (m, 4H), 7.52 (d, 4H, $J = 0.36 \text{ Hz}$), 8.35 (d, 4H, $J = 0.36 \text{ Hz}$).

IR (KBr, cm^{-1}); 3450, 3030, 2920, 1640, 1555, 1450, 1175, 820.

実施例10



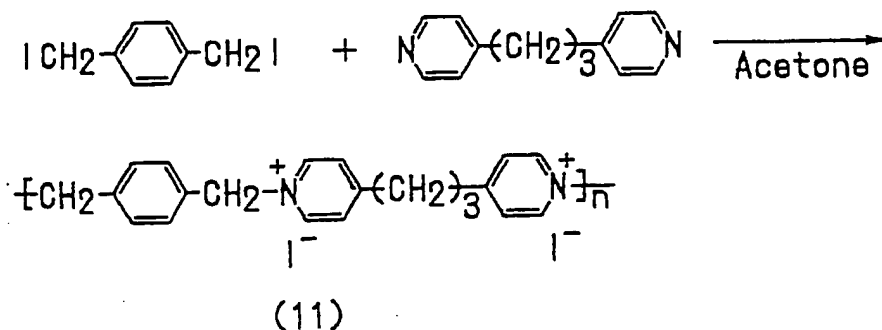
p-ジ(クロロメチル)ベンゼン5.00g(28.6mmol)および1,3-ジ(4-ピリジル)プロパン5.66g(28.6mmol)をメタノール50mlに溶解し、この溶液を約80℃で15時間還流した。次に、この反応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式(10)で表されるポリマー4.50gを乳白色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した結果、ポリエチレングリコール換算値で40,000であった。

^1H -NMR δ (CD_3OD , ppm); 1.71 (m, 2H), 2.59 (t, 4H, $J = 0.48 \text{ Hz}$), 5.38 (s,

4 H), 7.14 (s, 4 H), 8.07 (d, 4 H,
J = 0.48 Hz), 8.98 (d, 4 H,
J = 0.48 Hz)

IR (KBr, cm^{-1}); 3423, 3040, 1637,
1510, 1470, 1155, 829, 758.

実施例 11



p - ジ (ヨードメチル) ベンゼン 0.24 g (0.67 mmol) および
1, 3 - ジ (4 - ピリジル) プロパン 0.13 g (0.67 mmol) をア
セトン 10 ml に溶解し、この溶液を約 80 °C で 15 時間還流した。次に、
この反応溶液を濃縮後、ジメチルスルホキシドに溶解させ、過剰のエチル
エーテルに注ぎ込んだ。得られた沈殿を回収した後、再びジメチルスルホキ
シドに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式
(11) で表されるポリマー 0.32 g を黄土色固体として得た。得られた
ポリマーの数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより
測定した結果、ポリエチレングリコール換算値で 60, 000 であった。

$^1\text{H-NMR}$ δ (DMSO- d_6 + D_2O , ppm); 2.00

(m, 2 H), 2.93 (m, 4 H),

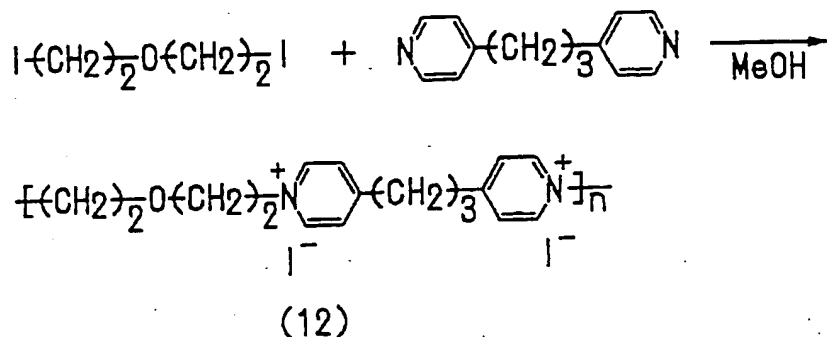
5.72 (m, 4 H), 7.55 (s, 4 H),

8.03 (m, 4 H), 8.97 (m, 4 H).

IR (KBr, cm^{-1}); 3450, 3050, 1638,

1 5 4 2, 1 5 1 0, 1 4 4 0, 1 1 5 2, 8 0 2 .

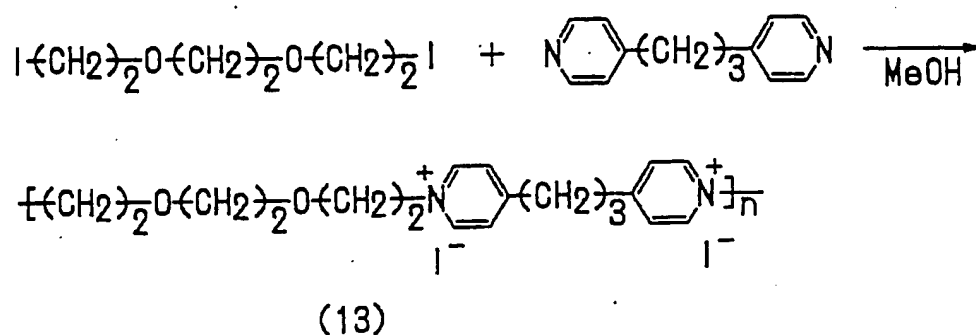
実施例 1 2



ジ(2-ヨードエチル)エーテル4.00g(12.3mmol)および1,3-ジ(4-ピリジル)プロパン2.43g(12.3mmol)をメタノール40mlに溶解し、この溶液を約80℃で15時間還流した。次に、この反応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式(12)で表されるポリマー4.50gを黄緑色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した結果、ポリエチレングリコール換算値で46,000であった。

$^1\text{H-NMR}$ δ (D_2O , ppm); 2.10(m, 2H),
 3.13(m, 4H), 4.10(m, 4H),
 4.82(m, 4H), 8.06(d, 4H,
 $J = 5.4\text{ Hz}$), 8.75(d, 4H, $J = 5.4\text{ Hz}$)
 IR (KBr, cm^{-1}); 3420, 3045, 1640,
 1505, 1470, 1155, 829.

実施例 13

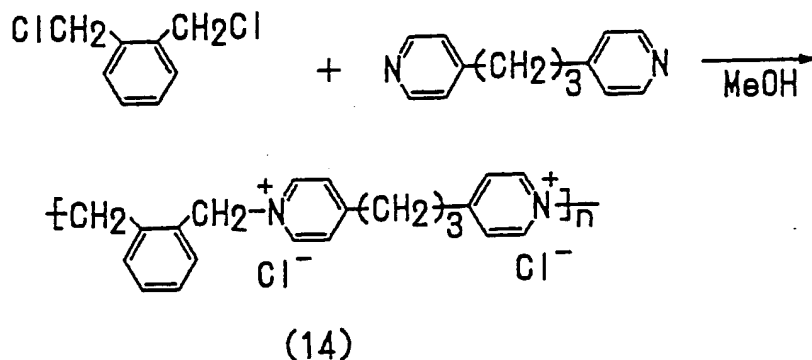


1, 2 - ジ (2 - ヨードエトキシ) エタン

5.00 g (13.5 mmol) および 1, 3 - ジ (4 - ビリジル) プロパン 2.68 g (13.5 mmol) をメタノール 40 ml に溶解し、この溶液を約 80 °C で 15 時間還流した。次に、この反応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式 (13) で表されるポリマー 5.00 g を黄緑色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した結果、ポリエチレングリコール換算値で 51, 000 であった。

^1H - NMR δ (D_2O , ppm); 2.20 (m, 2H),
 3.10 (m, 4H), 3.66 (m, s, 4H),
 4.03 (m, 4H), 4.77 (m, 4H),
 8.01 (d, 4H, $J = 5.4 \text{ Hz}$),
 8.73 (m, 4H, $J = 5.4 \text{ Hz}$).
 IR (KBr, cm^{-1}); 3415, 3048, 1640,
 1510, 1455, 1150, 829.

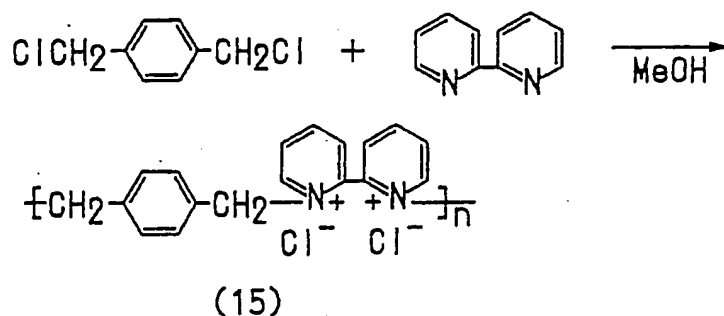
実施例 14



o - ジ (クロロメチル) ベンゼン 2 . 0 0 g (1 1 . 4 m m o l) および
 1 , 3 - ジ (4 - ピリジル) プロパン 2 . 2 6 g (1 1 . 4 m m o l) をメ
 タノール 2 0 m l に溶解し、この溶液を約 8 0 ° C で 1 5 時間還流した。次
 に、この反応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収
 した後、再びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返した
 ところ、上記式 (1 4) で表されるポリマー 4 . 2 0 g を青色固体として
 得た。得られたポリマーの数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグ
 ラフィーにより測定した結果、ポリエチレングリコール換算値で
 2 3 , 0 0 0 であった。

^1H - NMR δ (D_2O , p p m) ; 2 . 1 8 (m , 2 H) ,
 3 . 1 8 (m , 4 H) , 6 . 0 0 (m , s , 4 H) ,
 7 . 3 8 (m , 2 H) , 7 . 7 0 (m , 2 H) ,
 8 . 0 3 (m , 4 H) , 8 . 7 6 (m , 4 H) .
 IR (KBr , cm^{-1}) ; 3 4 2 0 , 3 0 5 0 , 1 6 3 5 ,
 1 5 1 0 , 1 4 6 5 , 1 1 5 0 , 8 2 0 , 7 5 5 .

実施例 1 5



p - ジ (クロロメチル) ベンゼン 2 . 2 4 g (1 2 . 8 m m o l) および
2 , 2 ' - ジピリジル 2 . 0 0 g (1 2 . 8 m m o l) をメタノール
5 0 m l に溶解し、この溶液を約 8 0 ° C で 1 5 時間還流した。次に、この反
応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再
びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、
上記式 (1 5) で表されるポリマー 1 . 5 0 g を赤色固体として得た。得ら
れたポリマーの数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーに
より測定した結果、ポリエチレングリコール換算値で 2 , 2 0 0 であった。

^1H - NMR δ (D_2O , p p m) ; 5 . 4 0 (d , 1 H) ,
6 . 3 0 (m , 1 H) , 6 . 6 4 (m , 1 H) ,
7 . 1 3 (m , 4 H) , 7 . 7 1 (m , 6 H) ,
8 . 1 5 (d , 2 H) , 8 . 5 3 (m , 1 H) .
I R (K B r , cm^{-1}) ; 2 9 3 0 , 2 4 8 0 , 1 9 4 0 ,
1 7 1 0 , 1 6 1 5 , 1 5 8 0 , 1 5 0 5 , 1 4 4 0 ,
1 3 1 0 , 1 2 0 0 , 1 0 8 0 , 8 9 0 , 7 6 0 .

試験例 1 (細菌、糸状菌に対する殺菌力の確認)

実施例 1 ~ 1 5 で得られたポリマーおよび比較薬剤について殺菌力試験を
実施した。試験に用いた菌株の種類、その方法および結果を下記に示す。

(1) 供試菌株

産業上重要な障害となる、細菌 6 種および糸状菌 2 種を選択し以下に示す
計 8 菌株を供試した。

細菌 Bs : B a c i l l u s s u b t i l i s

I . F . O . 3 0 0 7 (枯草菌)

Ec : E s c h e r i c h i a c o l i N . I . H . J .

(大腸菌)

Pa : P s e u d o m o n a s a e r u g i n o s a

I . A . M . 1 0 5 4 (緑膿菌)

Sa : *Staphylococcus aureus*

A . T . C . C . 6 5 3 8 p (黄色ブドウ球菌)

Ss : *Shigella sonnei* (赤痢菌)

St : *Salmonella typhimurium*

(ネズミチフス菌)

糸状菌 An : *Aspergillus niger*

A . T . C . C . 6 2 7 5 (黒こうじかび)

Ps : *Penicillium steckii*

I . A . M . 7 0 4 8 (青かび)

(2) 試験方法

実施例 1 ~ 15 で得られたポリマーを正確に秤量し、 $200 \mu\text{g} / \text{ml}$ をそれぞれ調整した。この調整液を用い、200、100、50、25、10、5、2.5、 $1 \mu\text{g} / \text{ml}$ 濃度に各々希釈して試料液とした。次に、試験管に保存した供試菌株を白金耳で普通ブイヨン培地 (肉エキス 3 g、ペプトン 10 g および塩化ナトリウム 5 g を水 1000 ml に溶解したものの) 10 ml を分注した試験管に取り、 30°C にて48時間培養した後 20°C にて保存した液を供試菌の培養液とした。得られた試料液 9 ml を滅菌した 10 ml L 字試験管に取り、これを上記の供試菌の培養液 1 ml を接種して薬剤と 30°C にて30分間作用させた。作用後、この液 1 ml を滅菌水 100 ml 中に投入し均一希釈した後、この希釈液 1 ml を採取して作用液とした。これらの作用液中の菌株をそれぞれ以下に示す方法によりさらに培養し、各々のポリマーにおける殺菌力を判定した。細菌 : 作用液 $10 \mu\text{l}$ を滅菌シャーレに取り、細菌用培地 (日水製薬トリプトソーヤ寒天培地) 5 ml を流し固め 30°C にて2日間培養した。糸状菌 : 滅菌シャーレに糸状菌用培地 (日水製薬ポテトデキストロース寒天培地) 5 ml を流し固めた後、作用液 $10 \mu\text{l}$ を加え 30°C にて4日間培養した。

殺菌力の判定は、肉眼で各々の細菌および糸状菌のコロニーの観察を行ない、培地が澄明でコロニーが判定できないものを死滅とした。菌が死滅した試料液のうち、最も低い濃度をその化合物の最小殺菌濃度とした。

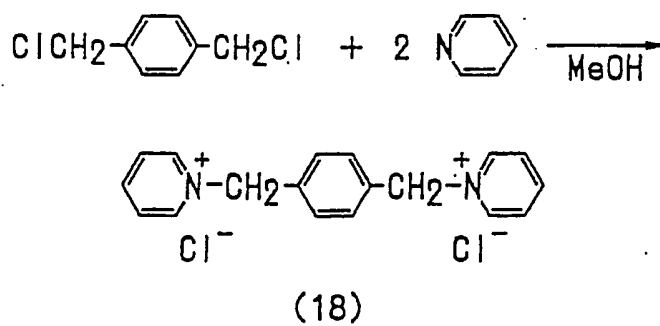
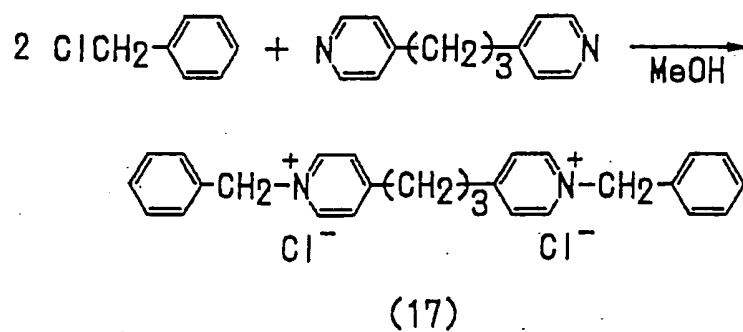
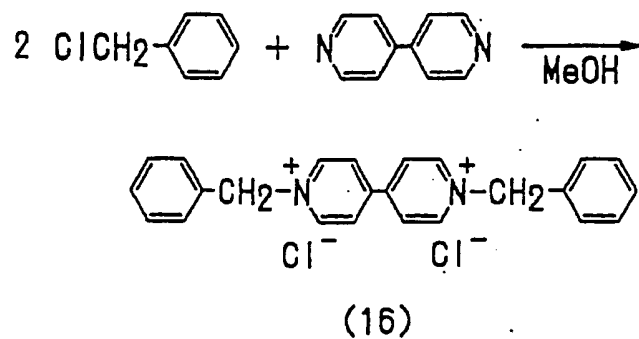
実施例 1 ～ 15 で得られたそれぞれのポリマーを用いた場合の、各々の細菌および糸状菌の最小殺菌濃度を第 1 表に示す。第 1 表からわかるように、これらのポリマーはいずれも極めて低濃度で優れた殺菌力を発現することが判明した。

比較例 1

以下に示す反応により、本発明に用いられるポリカチオン系重合体の繰り返し単位と同様な化学構造を有する化合物 (16)、(17) および (18) をそれぞれ合成し、その殺菌力を試験例 1 と同様な方法により評価した。結果を合わせて第 1 表に示す。なお、合成は下記反応式に示される原料化合物を用いて実施例 1 に記述した方法と同様に行なった。その結果、これらの化合物の最小殺菌濃度はいずれの供試菌株においても

100 μ g / ml 以上であり、殺菌効力はほとんどないことが判明した。

なお、産業用の殺菌剤として広く使用されている塩化ベンザルコニウム (19) についても同様に試験を行った。結果を同じく第 1 表に示す。



第 1 表

番号	最小殺菌濃度 ($\mu\text{g} / \text{ml}$)							
	Bs	Ec	Pa	Sa	An	Ps	Ss	St
実施例の薬剤番号								
(1)	5	2.5	5	2.5	5	5	5	10
(2)	5	5	5	5	2.5	5	5	10
(3)	10	5	5	5	10	10	10	5
(4)	2.5	1	2.5	2.5	5	2.5	2.5	1
(5)	5	5	10	5	5	10	5	5
(6)	10	10	10	5	10	5	10	5
(7)	10	10	25	5	25	10	10	10
(8)	10	5	10	10	25	5	10	25
(9)	2.5	5	5	5	10	5	5	5
(10)	1	1	2.5	1	2.5	2.5	1	1
(11)	5	5	5	10	5	10	5	5
(12)	5	5	10	10	10	25	5	5
(13)	5	5	2.5	5	10	2.5	2.5	5
(14)	5	5	10	5	10	10	5	5
(15)	25	10	10	5	10	25	10	10
比較の薬剤番号								
(16)	100	100	100	100	100	100	100	100
(17)	100	100	200	>200	200	100	100	100
(18)	100	>200	100	100	>200	200	100	>200
(19)	10	25	5	10	25	10	25	10

(注) 薬剤番号 (19) は、塩化ベンザルコニウム

試験例 2 (藻類に対する殺藻力の確認)

実施例 1 ~ 15 で得られたポリマーおよび、比較例の薬剤について殺藻力試験を実施した。

試験に用いた藻の種類、その方法および結果を下記に示す。

(1) 供試藻類

- ・ 緑藻類 *Chlorella Vulgaris*
- ・ 藍藻類 *Oscillatoria Chlorina*

(2) 試験方法

上記の緑藻および藍藻類を *Detmer* 培地に採取し、25℃の人工気象器内にて培養し供試液とする。次に、*Detmer* 培地の 1 / 3 希釈液 [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1.0 g KCl 0.25 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.25 g KH_2PO_4 0.25 g FeCl_3 0.002 g / H_2O 3 リットル] に所定濃度となるように薬液と供試液を加え 25℃の人工気象器内にて培養する。培養は、スターラーにて常時攪はんを続ける。48 時間後藻類の脱色状態を観察し、有効な最も低い濃度を最小殺藻濃度とする。

(3) 試験結果

第 2 表に各薬剤の最小殺藻濃度を示す。第 2 表からわかるように、実施例 1 ~ 15 で得られたポリマーはいずれも極めて低濃度で優れた殺藻力を発現することが判明した。

第 2 表

番号	最小殺菌濃度($\mu\text{g/ml}$)	
	Chlorella Vularis	Oscillatoria Chiorina
実施例の薬剤番号		
(1)	5	10
(2)	5	5
(3)	5	2.5
(4)	1	1
(5)	2.5	2.5
(6)	5	2.5
(7)	2.5	5
(8)	5	5
(9)	5	2.5
(10)	1	1
(11)	10	10
(12)	5	5
(13)	2.5	5
(14)	2.5	5
(15)	10	10
比較の薬剤番号		
(16)	50	>100
(17)	50	50
(18)	>100	100
(19)	5	5

(注) 薬剤番号(19)は、塩化ベンザルコニウム

実施例 3 (床上の細菌・糸状菌類に対する殺菌力)

(1) 実施例 2、4、9、10 で得られたポリマーおよび比較例 (薬剤番号 (19)) の薬剤について、薬剤使用後の床上の菌数の変化から薬剤の効果を判定した。

(2) 試験方法

実施例 (薬剤番号 (2)、(4)、(9)、(10)) または比較例 (薬剤番号 (19)) の薬剤を水に溶解して、1 % 水溶液を調製する。

食品工場 (練り製品) の操業終了後、水洗した後、床表面 1 m^2 毎に上記の 1 % 水溶液 10 ml (薬剤成分として 100 mg) を床面上に均一に噴霧する。噴霧処理 2 時間および 1.2 時間後に、薬剤処理区の中心部付近の一区画 10 cm^2 を一定量の滅菌水を染み込ませた乾熱滅菌ガーゼで拭き取った後、ガーゼを絞り、絞りだした液 1 ml を以下に示す培地を用いて培養し、菌数を測定する。床上 10 cm^2 あたりに生育する細菌および糸状菌類 (酵母を含む) の菌数を算出する。

細菌：細菌用培地 (日水製薬トリプトソーヤ寒天培地) を用い、 30°C にて 2 日間培養
糸状菌：糸状菌用培地 (日水製薬ポテトデキストロース寒天培地) を用い、 30°C にて 4 日間培養

(3) 試験結果

試験結果を表 3 に示す。

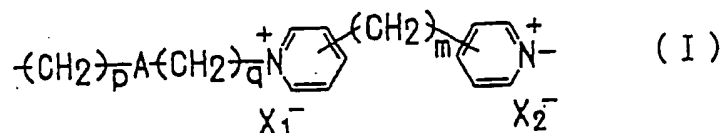
実施例 2、4、9、10 で得られたポリマーで処理した場合にはいずれも、比較例 (薬剤番号 (19)) で処理した場合ならびに無使用区に比べて、床上の殺菌および衛生管理が良好になされたことを確認した。

第 3 表

番号	薬剤処理後2時間		薬剤処理後12時間	
	細菌数	糸状菌数	細菌数	糸状菌数
	(N/10cm ²)	(N/10cm ²)	(N/10cm ²)	(N/10cm ²)
実施例の薬剤番号				
(2)	65	20	120	30
(4)	5	0	10	0
(9)	45	7	90	15
(10)	3	0	8	2
比較例の薬剤番号				
(19)	250	60	1060	260
無使用区	11110	450	24000	680

請求の範囲

1. 下記一般式 (I)

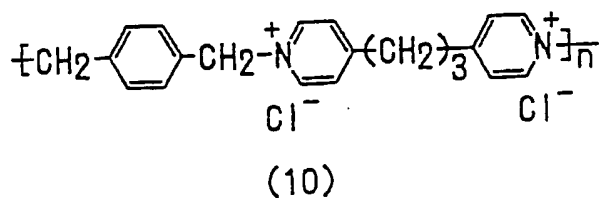


(式中、Aは単結合、酸素原子、フェニレン基、ジオキシエチレン基またはテトラメチルジシロキサン基であり、 X_1^- および X_2^- は同一または異なっても良く、四級塩における対アニオンであり、pおよびqは同一または異なっても良く、1~6の整数であり、mは1~6の整数である。また、A、 X_1^- 、 X_2^- 、p、qおよびmは繰り返し単位ごとに同一または任意に異なっても良い。)で表わされる繰り返し単位からなり、数平均分子量が1000以上であるポリカチオン系重合体。

2. 一般式(I)中、 X_1^- および X_2^- で表わされる四級塩における対アニオンがハロゲンイオン、水酸イオン、炭酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、またはホスホン酸イオンである、請求項1記載の重合体。

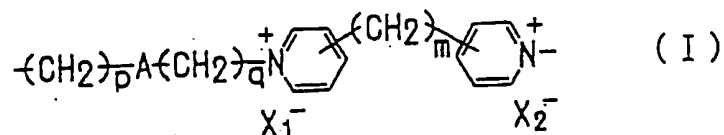
3. 一般式(I)中、Aがフェニレン基、pおよびqが共に1、mが3である請求項1記載の重合体。

4. 繰り返し単位が式



で表わされる請求項1記載の重合体。

5. 下記一般式(I)

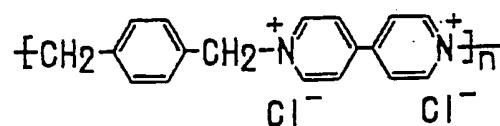


(式中、Aは単結合、酸素原子、フェニレン基、ジオキシエチレン基またはテトラメチルジシロキサン基であり、 X_1^- および X_2^- は同一または異なっても良く、四級塩における対アニオンであり、pおよびqは同一または異なっても良く、1～6の整数であり、mは0～6の整数である。また、A、 X_1^- 、 X_2^- 、p、qおよびmは繰り返し単位ごとに同一または任意に異なっても良い。)で表わされる繰り返し単位からなり、数平均分子量が1000以上である重合体を有効成分とするポリカチオン系殺菌殺藻剤。

6. 一般式(I)中、 X_1^- および X_2^- で表わされる四級塩における対アニオンが、ハロゲンイオン、水酸イオン、炭酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、またはホスホン酸イオンである、請求項5記載の殺菌殺藻剤。

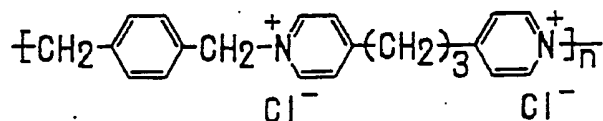
7. 一般式(I)中、Aがフェニレン基、pおよびqが共に1、mが0または3である請求項5記載の殺菌殺藻剤。

ε . 繰返し単位が式



で表わされる請求項 5 記載の殺菌殺藻剤。

9 . 繰返し単位が式

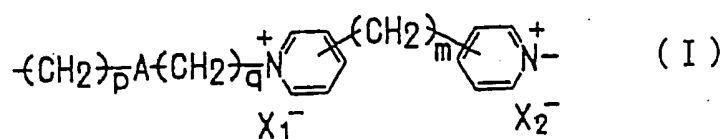


で表わされる請求項 5 記載の殺菌殺藻剤。

10 . 請求項 5 記載の一般式 (I) で表わされる繰返し単位からなり、数平均分子量が 1000 以上である重合体を使用することを特徴とする殺菌殺藻方法。

要約書

一般式 (I) で表わされる繰り返し単位からなり、数平均分子量が 1000 以上である重合体を有効成分とするポリカチオン系殺菌殺藻剤およびこの重合体を使用する殺菌殺藻方法である。

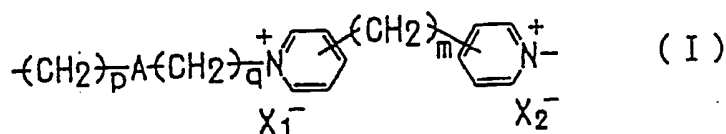


(式中、A は単結合、酸素原子、フェニレン基、ジオキシエチレン基またはテトラメチルジシロキサン基であり、 X_1^- および X_2^- は同一または異なっても良く、四級塩における対アニオンであり、p および q は同一または異なっても良く、1 ~ 6 の整数であり、m は 0 ~ 6 の整数である。また、A、 X_1^- 、 X_2^- 、p、q および m は繰り返し単位ごとに同一または任意に異なっても良い。)

補正された請求の範囲

[1994年5月20日(20.05.94)国際事務局受理;出願当初の請求の範囲1-4は取り下げられた;出願当初の請求の範囲5-10は変更なし。(2頁)]

1. (削除)
2. (削除)
3. (削除)
4. (削除)
5. 下記一般式 (I)



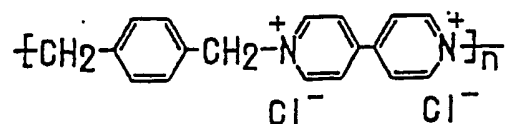
(式中、Aは単結合、酸素原子、フェニレン基、ジオキシエチレン基またはテトラメチルジシロキサン基であり、 X_1^- および X_2^- は同一または異なっても良く、四級塩における対アニオンであり、pおよびqは同一または異なっても良く、1～6の整数であり、mは0～6の整数である。また、A、 X_1^- 、 X_2^- 、p、qおよびmは繰り返し単位ごとに同一または任意に異なっても良い。)で表わされる繰り返し単位からなり、数平均分子量が1000以上である重合体を有効成分とするポリカチオン系殺菌殺藻剤。

6. 一般式 (I) 中、 X_1^- および X_2^- で表わされる四級塩における対アニオンが、ハロゲンイオン、水酸イオン、炭酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、またはホスホン酸イオンである、請求項5記載の殺菌殺藻剤。

7. 一般式 (I) 中、Aがフェニレン基、pおよびqが共に1、mが0または3である請求項5記載の殺菌殺藻剤。

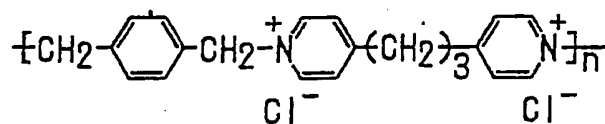
補正された用紙 (19条)

8. 繰返し単位が式



で表わされる請求項5記載の殺菌殺藻剤。

9. 繰返し単位が式



で表わされる請求項5記載の殺菌殺藻剤。

10. 請求項5記載の一般式(I)で表わされる繰返し単位からなり、数平均分子量が1000以上である重合体を使用することを特徴とする殺菌殺藻方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C08G73/00, A01N33/12, A01N43/40, A01N55/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ C08G73/00, A01N33/12, A01N43/40, A01N55/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS, WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, A, 49-18146 (NEC Corp.), February 18, 1974 (18. 02. 74), Upper left column, page 3, (Family: none)	1-4
X	JP, A, 52-155528 (Konica Corp.), December 24, 1977 (24. 12. 77), Pages 7 to 8, (Family: none)	1-4
X	JP, A, 53-25700 (Matsushita Electric Works, Ltd.), March 9, 1978 (09. 03. 78), Line 11, upper right column, page 2 to line 1, upper left column, page 6, (Family: none)	1-4
X	JP, A, 57-15306 (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), January 26, 1982 (26. 01. 82), Table 1, page 2, (Family: none)	1, 2
A	JP, A, 52-104600 (CIBA-Geigy AG.), September 2, 1977 (02. 09. 77),	1, 2, 5, 6, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
March 11, 1994 (11. 03. 94)

Date of mailing of the international search report
April 5, 1994 (05. 04. 94)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01847

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Claim & DE, A1, 2657582 & FR, A1, 2336434 & GB, A, 1546809 JP, A, 50-160336 (The British Petroleum Co., Ltd.), December 25, 1975 (25. 12. 75), Line 2, lower left column, page 5 to line 1, upper left column, page 6 & DE, A1, 2510418 & FR, A1, 2264070 & US, A, 4020200 & GB, A, 1479702	5-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08G73/00, A01N33/12, A01N43/40,
A01N55/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08G73/00, A01N33/12, A01N43/40,
A01N55/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS, WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, A, 49-18146 (日本電気株式会社), 18. 2月. 1974 (18. 02. 74), 第3頁左上欄 (ファミリーなし)	1-4
X	JP, A, 52-155528 (小西六写真工業株式会社), 24. 12月. 1977 (24. 12. 77), 第7頁-第8頁 (ファミリーなし)	1-4
X	JP, A, 53-25700 (松下電工株式会社),	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 03. 93

国際調査報告の発送日

05. 04. 94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

角 田 憲 生

4 J

9 2 8 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	9. 3月. 1978 (09. 03. 78), 第2頁右上欄第11行-第6頁左上欄第1行 (ファミリーなし)	
X	JP, A, 57-15306 (松下電器株式会社), 26. 1月. 1982 (26. 01. 82), 第2頁表1 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP, A, 52-104600 (チバ・ガイギー・アクチェンゲゼ ルシャフト), 2. 9月. 1977 (02. 09. 77), 特許請求の範囲 & DE, A1, 2657582 & FR, A1, 2336434 & GB, A, 1546809	1, 2, 5, 6, 10
A	JP, A, 50-160336 (ザ プリテイツシュ ビトロローリア ム コンパニー リミテッド), 25. 12月. 1975 (25. 12. 75), 第5頁左下欄第2行-第6頁左上欄第1行 & DE, A1, 2510418 & FR, A1, 2264070 & US, A, 4020200 & GB, A, 1479702	5-10